# Zur Kenntnis der Nebenvalenzen von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in organischen Verbindungen.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

**Hohen philosophischen Fakultät**
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**August Metzler**
aus Coblenz.

---

**München 1910.**
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

# Zur Kenntnis der Nebenvalenzen von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in organischen Verbindungen.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**August Metzler**
aus Coblenz.

AGAD. BIBLIOTEKA BIBL.

---

**München 1910.**
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

# Inhalt.


Seite

Theoretischer Teil.

Einleitung . . . . . 9

Experimenteller Teil.

A. Nachweis von Nebenvalenzen durch Überchlorsäure.

I. Oxoniumperchlorate.

1. Xanthon-perchlorat . . . . . 14
2. Xanthydrol-perchlorat . . . . . 16
3. Naphtazarin-perchlorat . . . . . 19
4. Versuche, Chinon- und Phenol-perchlorate darzustellen . 20
5. Cörulignon-perchlorat . . . . . 21
6. Gallein-perchlorat . . . . . 22
7. Versuche, Überchlorsäure an Doppelbindungen anzulagern 24

II. Amin-perchlorate.

1. Triphenylamin-monoperchlorat . . . . . 27
2. Triphenylamin-hemiperchlorat . . . . . 28
3. p-Tritolylamin-monoperchlorat . . . . . 29
4. p-Tritolylamin-hemiperchlorat . . . . . 29
5. p-Tritolylamin-dis-perchlorat . . . . . 30
6. Diphenylamin-perchlorat . . . . . 31

III. Imin-perchlorate.

1. Isatin-perchlorat . . . . . 33
2. Carbazol-perchlorat . . . . . 34
3. Chinondiimid-perchlorat . . . . . 34

B. Nachweis von Nebenvalenzen durch Metallsalze.

I. Metallsalze mit Amidophenolen.

1. Kobaltchlorür-dis-p-Amidophenol . . . . . 35
2. Nickelchlorür-dis-p-Amidophenol . . . . . 37
3. Kupferchlorid-dis-p-Amidophenol . . . . . 38

II. Metallsalze mit Amidothiophenolen.

1. Kobaltchlorür-dis-o-Amidothiophenol . . . . . 39
2. Nickelchlorür-dis-o-Amidothiophenol . . . . . 41
3. Kupferchlorid-dis-o-Amidothiophenol . . . . . 42

III. Metallsalze vom Monothiobrenzkatechin.

1. Dis-Monothiobrenzkatechin-Kobalt . . . . . 43
2. Dis-Monothiobrenzkatechin-Nickel . . . . . 45
3. Dis-Monothiobrenzkatechin-Quecksilber . . . . . 46
4. Monothiobrenzkatechin-Quecksilberchlorid . . . . . 47

IV. Versuche, Thiodiphenylamin, Thionaphten, Thionessal und Thianthren an Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Kupfer- und Quecksilbersalze anzulagern . . . . . 48

V. Bemerkungen zur Ausführung der Analysen . . . . . 50

# Theoretischer Teil.

## Einleitung.

Die Bedeutung der Nebenvalenzen für das Verständnis der anorganischen Verbindungen ist im Laufe der letzten zehn Jahre so sehr in den Vordergrund des Interesses getreten, dafs es hier überflüssig erscheint, die allbekannten grundlegenden Arbeiten von Werner[1]) und seinen Schülern, sowie die sich daran anschliefsenden Untersuchungen von K. A. Hofmann[2]) an dieser Stelle näher zu besprechen. Als das wesentlichste Resultat all dieser neueren Arbeiten wurde die Erkenntnis gewonnen, dafs mit der Bildung einer für sich existenzfähigen, im Sinne der Valenzlehre gesättigten Verbindung der gesamte Affinitätsbetrag der sich bindenden Atome durch die Valenzbindungen selbst nicht erschöpft wird, sondern dafs auch nach eingetretener Valenzsättigung an den Atomen noch Affinitätsbeträge überbleiben, deren Betätigung die Moleküle der einfachen Verbindungen erster Ordnung zu den komplizierteren Molekülen zweiter Ordnung vereint. Diese noch verfügbaren Affinitätsbeträge nennt man Nebenvalenzen oder Restaffinitäten.

Der Betrag der Nebenvalenzen eines Atoms hängt aufser von der Natur dieses Atomes selbst auch wesentlich ab von der Art, wie dieses Atom valenzchemisch gebunden ist. Um diese Abhängigkeit der Nebenvalenzen von den Hauptvalenzen näher kennen

1) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1909.

2) K. A. Hofmann und K. Ott, Ber. 40, 4930 (1907). K. A. Hofmann und G. Bugge, Ber. 40, 3759, 3764 (1907). K. A. Hofmann und H. Wagner, Ber. 41, 317, 1628 (1908). K. A. Hofmann und K. Buchner, Ber. 42, 2773, 3389, 3392 (1909).

zu lernen, ist es erforderlich, ein und dasselbe Atom in möglichst verschiedenartigen Verbindungen zu untersuchen, inwiefern es noch Nebenvalenzen äußert.

Für die wichtigsten Elemente der anorganischen Chemie, wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, ist nun die Möglichkeit einer fast unbegrenzten Variation ihrer Bindungen gegeben auf dem Gebiete der organischen Chemie. Darum wurden in der vorliegenden Arbeit die Ketone, Phenole, Chinone, Amine, Imine und nebenbei auch einige Sulfide in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Da nun jede Bindung naturgemäß wechselseitig ist und die Beständigkeit beziehungsweise die Existenzfähigkeit einer Bindung stets abhängt von der Natur der beiden sich vereinigenden Stoffe, ist es von Bedeutung, geeignete Reagentien zu verwenden, welche die Anwesenheit von Nebenvalenzen am Sauerstoff, Stickstoff usw. erkennen lassen. Ganz besonders geeignet hat sich nun für den Nachweis von Sauerstoff- und Stickstoff-Nebenvalenzen die konzentrierte Überchlorsäure erwiesen.

Bekanntlich bildet die Überchlorsäure ähnlich wie die Schwefelsäure sehr beständige Hydrate:

| $ClO_4H \cdot OH_2$, | $ClO_4H \cdot 2OH_2$, | $ClO_4H \cdot 2\frac{1}{2}OH_2$, | $ClO_4H \cdot 3OH_2$, |
|---|---|---|---|
| Smp. 50° | Smp. —17,8° | Smp. —29,8° | Smp. —43,2° |

in denen der explosive Charakter der wasserfreien Überchlorsäure verschwunden ist. Die Wärmetönung beim Verdünnen einer $HClO_4$ mit n Mol $H_2O$ zu $HClO_4 + 600H_2O$ ist aus folgendem ersichtlich[3]):

| n Mol $H_2O$ | Verdünnungswärme in cal. |
|---|---|
| 0 . . . . . | + 20300 bei 13° |
| 1 krist. . . | + 7720 bei 18° |
| 1 flüssig . | + 11700 |
| 1,43 . . . . | + 7370 bei 18° |
| 2 . . . . . | + 5300 |
| 2,325 . . . | + 4360 bei 21° |
| 4,15 . . . . | + 600 |
| 6,28 . . . . | + 48 |
| 9,5 . . . . | — 237 |
| 46,35 . . . . | — 93 |
| 196,5 . . . . | 0 |

3) Dammer, Handb. d. anorg. Chemie I, 516.

Hieraus läfst sich entnehmen, dafs bei der Vereinigung von Überchlorsäure mit Wasser bedeutende Affinitätsbeträge betätigt werden.

Eine nähere Vorstellung von der Art, wie die Überchlorsäure und wie überhaupt starke Säuren die Wassermoleküle binden, hat Werner[4]) entwickelt. Er nimmt an, dafs von dem Wasserstoffatom der Säuren ähnlich wie von den Metallatomen der Salze noch Nebenvalenzen ausgehen, die sich an die Sauerstoffatome des Wassers binden nach dem allgemeinen Schema Säurerest $—H(\ldots OH_2)_n$. In derselben Weise[5]) können auch die von mir dargestellten Perchlorate vom Xanthon, Xanthydrol, Naphtazarin, Cörulignon und Gallein aufgefafst werden.

Eine andere Anschauung über die Verbindungen von Säuren mit dem Sauerstoffatom der Äther, Aldehyde, Ketone, Chinone hat im Anschlufs an die Arbeiten von Collie und Tickle[6]) v. Baeyer entwickelt.

Nach v. Baeyer[7]) kann das normalerweise zweiwertig gebundene Sauerstoffatom in vielen Fällen noch zwei Valenzen äufsern und so einen Säurerest und ein Wasserstoffatom binden unter Bildung der den Ammoniumsalzen vergleichbaren Oxoniumsalze mit vierwertigem Sauerstoffatom, z. B.:

$$\begin{matrix} R—O—X \\ R—O—H \end{matrix}\,,$$

wo X den Säurerest bedeutet. Bis jetzt ist eine Entscheidung, welche von den beiden Auffassungen gröfsere Berechtigung hat, nicht zu treffen. Auch berührt diese Frage die vorliegende Arbeit nicht direkt, insoferne es sich zunächst darum handelt, festzustellen, in welchen Fällen der zweiwertig gebundene Sauerstoff noch Affinitätsbeträge äufsert. Ob man diese über den normalen Sättigungswert des Sauerstoffs noch vorhandenen Affinitätsbeträge als Haupt- oder Nebenvalenzen bezeichnen soll, kann dahingestellt bleiben, da ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden auch von Werner nicht angenommen wird. Sollte ein Beispiel bekannt

---

4) Werner, loc. cit. S. 229.
5) Werner, loc. cit. S. 204.
6) Journ. chem. soc. 75, 710 (1899).
7) v. Baeyer und Villiger, Ber. 34, 2679, 3612 (1901); 35, 1201 (1902).

werden, in dem ein Sauerstoffatom drei typisch einwertige Kohlenstoffreste neben einem einwertigen Säurerest bindet, wie etwa

dann müfste man den vierwertigen Sauerstoff als valenzchemisch gesättigt ansehen und von diesem Standpunkte aus die von einem zweiwertig gebundenen Sauerstoffatom noch ausgehenden bindenden Werte als Hauptvalenzen bezeichnen. Solange aber ein solcher Fall nicht festgestellt ist, darf man den zweiwertig gebundenen Sauerstoff als valenzchemisch gesättigt ansehen und hat dann nach dem eingangs Gesagten die sonst noch sich äufsernden Affinitätswirkungen als Nebenvalenzen zu benennen. Wie immer auch die Entscheidung über die Struktur der Verbindungen von Sauerstoff-Säureanlagerungen fallen mag, sei die von v. Baeyer eingeführte Bezeichnung „Oxoniumsalze" hier beibehalten, da sie die tatsächlich vorhandene Analogie mit den Ammoniumsalzen zum Ausdruck bringt.

Unter den organischen Stickstoffverbindungen boten die substituierten Amine insofern besonderes Interesse, als bekanntlich durch den Ersatz von Ammoniakwasserstoff gegen Phenylgruppen die säurebindende Fähigkeit vermindert wird, derart, dafs schliefslich im Triphenylamin alle basischen Eigenschaften des Ammoniaks verschwunden sein sollen. So schreibt z. B. Bernthsen: „Die rein aromatischen tertiären Amine vermögen keine Salze zu bilden." — Die Überchlorsäure aber gestattet, auch die minimalsten Affinitätsbeträge am Stickstoff salzbildend zu verwerten. Sie ist der Pikrinsäure, die keine Verbindung mehr mit Triphenylamin gibt, überlegen. Es gelang mir, vom Triphenylamin und p-Tritolylamin die normalen und je zwei anomale[8]) Perchlorate zu isolieren und zu untersuchen. Auch Carbazol und Chinondiimid geben charakteristische Salze mit Überchlorsäure.

Ein anderes Mittel, am Stickstoff oder Schwefel Nebenvalenzen nachzuweisen, bieten die Salze von Kobalt, Nickel, Kupfer und Quecksilber. Es ist mir gelungen, von den Amidophenolen, Amidothiophenolen und dem Monothiobrenzcatechin äufserst beständige Verbindungen zu erhalten, aus denen hervorgeht, dafs jede Amido-,

8) Werner, loc. cit. S. 216.

jede Hydroxyl- und jede Sulfhydrylgruppe als Ausgangspunkt von Nebenvalenzen wirkt. Paraamidophenol z. B. besetzt zwei Koordinationsstellen und liefert Verbindungen wie $[(NH_2C_6H_4OH)_2CoCl_2]$, in denen die Chloratome nicht gegen Silbernitrat reagieren. Dem Kobalt ähnlich verhalten sich gegen Amidophenole das Nickel und das Kupfer.

Die Amidothiophenole bilden mit den drei genannten Metallen sehr beständige Verbindungen von demselben Typus $[(NH_2C_6H_4SH)_2MeCl_2]$. Das Monothiobrenzcatechin dagegen bildet unter Verdrängung von Säure die Salze: $Co(SC_6H_4OH)_2$, $Ni(SC_6H_4OH)_2$, $Hg(SC_6H_4OH)_2$ und $ClHg(SC_6H_4OH)$.

An dem cyklisch gebundenen zweiwertigen Schwefel im Thiodiphenylamin, Thionaphten, Thionessal und Thianthren liefsen sich mit Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Quecksilbersalzen keine Nebenvalenzen nachweisen.

Aus den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultaten läfst sich erkennen, dafs die Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen der organischen Chemie durch die Betätigung von Nebenvalenzen zu einer grofsen Zahl von Erscheinungen führen, deren theoretische Bewertung im einzelnen späteren Arbeiten vorbehalten bleibt.

Die vorliegende Arbeit enthält im wesentlichen einen experimentellen Beitrag zur Kenntnis der Nebenvalenzen von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

# Experimenteller Teil.

## A. Nachweis von Nebenvalenzen durch Überchlorsäure.

### I. Oxoniumperchlorate.

#### 1. Xanthon-perchlorat.

Das Xanthon wurde dargestellt nach der Methode von Graebe Ann. 254, S. 265 durch 6—8stündiges Erhitzen von Salicylsäure und Essigsäure-Anhydrid am aufrecht stehenden Kühler und dann vorsichtig destilliert. Das durch Natronlauge vom anhängenden Phenol befreite und danach durch Alkohol mehrmals gereinigte Produkt zeigte den Schmelzpunkt 174° und bestand aus langen, feinen weifsen Nadeln.

Übergiefst man dieses reine Xanthon mit Schwefelsäure, so entsteht wohl eine gelbe Lösung[9]) aber man erhält keine Kristalle. Dagegen liefert konzentrierte Überchlorsäure, die durch Eindampfen der käuflichen verdünnten Säure bis auf 135° dargestellt wurde, sofort ein wie Jodsilber gelb gefärbtes Haufwerk von Kristallen, die auch im grofsen Überschufs der Säure sich kaum lösen und der Formel

$$C_{13}H_8O_2,\ 1ClO_4H$$

entsprechen, also nicht in ein mehrsäuriges Salz übergehen.

In grofsen hellgelben Prismen erhält man diese Verbindung durch Fällen der Lösung von Xanthon in Tetrachloräthan mit der

9) Graebe, Ber. 15, 1679 (1882).

konzentrierten Überchlorsäure. Die sofort sich bildenden Kristalle kann man aus siedend heifsem Tetrachloräthan unzersetzt umkristallisieren.

Das Xanthon-perchlorat kristallisiert in flachen hellgelben Prismen, die schräg abgeschnitten sind und sehr lebhafte Polarisationsfarben zeigen; wenn die Ausscheidung schnell erfolgt, so sind die Kristalle zu hübschen moosartigen Dendriten gruppiert.

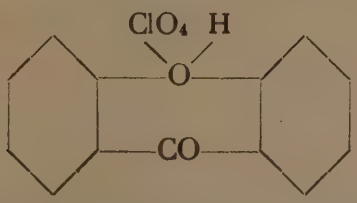
0,2578 g Subst.: 0,4951 g $CO_2$, 0,074 g $H_2O$.
0,1234 g Subst. entsprechen 4,25 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge.

Für $C_{13}H_8O_2, 1ClO_4H$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 52,70% | 52,37% |
| H | 3,04% | 3,18% |
| Cl | 11,99% | 12,23%. |

Wasser und selbst schwach feuchte Luft liefern fast augenblicklich die freie Säure und das unveränderte Xanthon vom Schmelzpunkte 174° zurück. Ein unvorsichtiges Hinhauchen genügte, um das Xanthon-perchlorat in seine Komponenten zu spalten. Auch absoluter Alkohol und Eisessig, selbst ganz trockener Äther lösen unter Spaltung ganz farblos auf, während Chloroform, Tetrachloräthan, Essigsäureanhydrid gelbe Lösungen liefern. Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff lösen nicht.

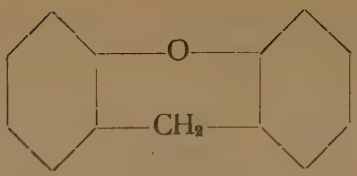
Während das Dimethylpyron[10]) stärker basisch ist als Harnstoff, ist das Xanthon schwächer basisch als das Wasser. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist in dem Xanthon-perchlorat die Säure an den Brückensauerstoff gebunden, also in dem Sinne




da nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Hofmann auch das Diphenylenmethanoxyd

---

10) Walden, Ber. 34, 4189 (1901); 35, 1764 (1902).




ein gelbes Perchlorat bildet.

Doch liefert auch das dem Xanthon vergleichbare Diphenylenketon, das keinen Brückensauerstoff enthält, aus der Tetrachlorkohlenstofflösung ein orangegelbes kristallisiertes Perchlorat, $C_{13}H_8O$, $1ClO_4H$, aus dem durch Wasser das hellgelbe unveränderte Diphenylenketon vom Schmelzpunkte 83° wieder hervorgeht.

## 2. Xanthydrol-perchlorat.

Das Xanthydrol wurde dargestellt nach der Methode von R. Meyer und E. Saul Ber. 26, S. 1276 durch Reduktion des Xanthons mit Zinkstaub. Das Reduktionsprodukt besteht nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heifsem Alkohol und Hineinfiltrieren der alkoholischen Lösung in kaltes Wasser aus feinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 122—124°. Die Verfasser geben an, dafs sich das Xanthydrol in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löst.

Werner[11]) untersuchte stickstofffreie Sauerstoffverbindungen auf ihr Vermögen, Salze zu bilden. Er ging dabei aus von dem Xanthon und dem Xanthydrol. Die gelben Lösungen des Xanthydrols und seiner Derivate in Säuren enthalten Salze, die sich zwar in fester Form als solche nicht gewinnen liefsen, wohl aber als Doppelsalze mit $FeCl_3$, $PtCl_4$, $HgCl_2$ isolierbar waren.

Mir gelang es nun, das entsprechende Salz der Überchlorsäure als festen Körper zu isolieren.

2 g Xanthydrol werden in absolutem Äther gelöst und unter Umrühren 3 ccm konzentrierte Überchlorsäure zugegeben; es entsteht dann sofort ein tiefgelber Niederschlag, der sich aus intensiv zitronengelben kleinen Kriställchen zusammensetzt; diese wurden auf porösem Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und darauf analysiert.

---

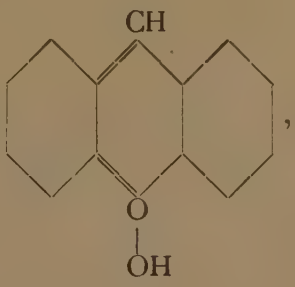
11) Ber. 34, 3300 (1901).

0,2290 g Substanz: 0,4671 g $CO_2$.
0,2290 g Substanz: 0,0704 g $H_2O$.
0,3324 g Substanz gaben an 100 ccm Wasser soviel Säure ab, wie 12,0 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge entspricht.

Für $C_{13}H_9O.ClO_4$.

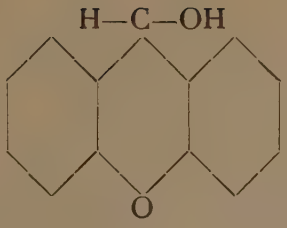
| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 55,71% | 55,62% |
| H | 3,21% | 3,44% |
| Cl | 12,67% | 12,60%. |

Das Xanthydrol-perchlorat leitet sich nach Werner[12]), wie alle Salze des Xanthydrols, von der Base ab

I. 

,

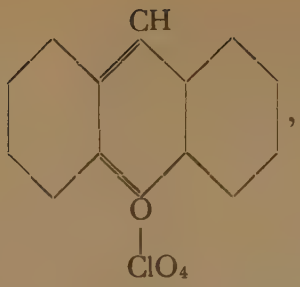
die isomer ist mit

II. 


Werner nennt deshalb die erstere die echte Xanthoniumbase, letztere die Pseudoxanthoniumbase. Das Xanthydrol-perchlorat hätte demnach die Konstitution:

---

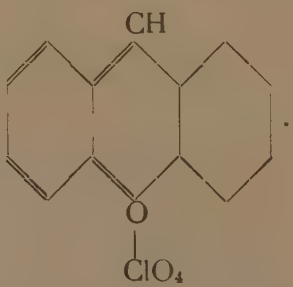
12) Ber. 34, 3300 (1901).




wie sie auch für die gelben Lösungen des Xanthydrols und seiner Derivate in Säuren angenommen wird.

Bisher kannte man in fester Form nur die Doppelzalze von Xanthydrol mit Eisen-, Platin- und Quecksilberchlorid; als erstes festes Salz des Xanthydrols mit einer Säure ist also das Xanthydrol-perchlorat isoliert worden.

Das Xanthydrol-perchlorat, das viel intensiver gelb gefärbt ist, zeigt auch eine viel gröfsere Beständigkeit gegen Luftfeuchtigkeit als das Xanthon-perchlorat; während dieses nach einem Verweilen von wenigen Minuten an der Luft in seine Komponenten gespalten ist, verändert sich das Xanthydrol-perchlorat auch nach tagelangem Aufbewahren an der Luft nicht. Der Grund für die grofse Beständigkeit und intensive Färbung des Xanthydrol-perchlorates liegt vielleicht darin, dafs durch die Salzbildung der eine Benzolkern eine o-chinoide Bindung erhält in dem Sinne folgenden Formelbildes:




Durch Wasser wird das Xanthydrol-perchlorat wieder in seine Komponenten gespalten und liefert Xanthydrol vom Schmelzpunkte 125° zurück. In wasserfreiem Methyl- und Äthylalkohol löst sich das Xanthydrol-perchlorat farblos auf, wobei es also in seine Komponenten gespalten wird, analog dem Xanthon-perchlorat. Wasser-

freier Äther, Essigäther und Tetrachlorkohlenstoff sind ohne Einwirkung, während das Xanthon-perchlorat in diesen letztgenannten Lösungsmitteln sich mit schwachgelber Farbe löst.

Der Verpuffungspunkt des Xanthydrol-perchlorates liegt bei 235°, für das Xanthon-perchlorat liegt er gegen 130°.

### 3. Naphtazarin-perchlorat.

Läfst man eine ätherische Lösung von Naphtazarin in Gegenwart der fünffachen Gewichtsmenge Überchlorsäure über Schwefelsäure eindunsten, so erhält man einen Kristallbrei, der unterm Mikroskop grofse, rechteckige, dicke Tafeln, sehr stark pleochroitisch, von gelb nach dunkelrot mit hellem Bronzeglanz deutlich erkennen läfst. Der Kristallbrei wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf Ton getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,2497 g Subst.: 0,3530 g $CO_2$, 0,0716 g $H_2O$.
0,1406 g Subst. entsprechen 4,5 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge.

Für $C_{10}H_6O_4$, $1H_2O$, $1ClO_4H$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 38,83% | 38,51% |
| H | 2,91% | 3,18% |
| Cl | 11,48% | 11,36%. |

Nach dem Erwärmen mit Wasser erhält man aus dem Naphtazarin-perchlorat das völlig reine Naphtazarin zurück in langen Prismen, deren ammoniakalische Lösung die bekannte blaue Farbe zeigt. Bei starker Konzentration zeigt die Lösung einen Absorptionsstreifen im grünen Teil des Spektrums; beim Verdünnen der Lösung zeigten sich zwei Absorptionsstreifen mit den Wellenlängen $\lambda = 635-605$ und $\lambda = 575-565$.

In dem Naphtazarin-perchlorat ist die Überchlorsäure aller Wahrscheinlichkeit nach an einem der Chinonsauerstoffatome gebunden.

Während also das Naphtazarin-perchlorat in völlig reinem Zustande gewonnen werden konnte und ein wohl charakterisierter Körper ist, war es nicht möglich, von den einfachsten Chinonen Verbindungen ähnlicher Art in reinem Zustande darzustellen, weil es nicht gelang, die teilweise Bildung von tief gefärbten Oxydations- oder Zersetzungsprodukten hintanzuhalten.

## 4. Versuche, Chinon- und Phenol-perchlorate darzustellen.

p-Benzochinon wurde unter den verschiedensten Bedingungen in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Eisessig, Acetylentetrachlorid und Aceton mit der äquivalenten Menge Überchlorsäure unter Eiskühlung versetzt. In den meisten Fällen hatten sich dunkelbraune amorphe Teilchen abgeschieden; blieb die Lösung während der Eiskühlung klar, so schieden sich nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur auch dunkelbraune amorphe Teilchen ab. Dieselbe Erscheinung trat beim α- und β-Naphtochinon ein. Trichlorchinon und Chloranil bilden keine Perchlorate, ebensowenig Acenaphtenchinon, während Thymochinon und Xylochinon, analog dem oben erwähnten p-Benzochinon, α- und β-Naphtochinon, unter verschiedenen Bedingungen aus den Überchlorsäuremischungen als dunkle Zersetzungsprodukte hervorgingen.

Anthrachinon scheint sich mit der konzentrierten Überchlorsäure nicht zu verbinden; denn weder in Berührung mit der Säure allein, noch auch in Gegenwart von wasserfreien Lösungsmitteln und darauffolgendes Eindunsten konnte ich etwas anderes erhalten als das völlig unveränderte Anthrachinon. Das gleiche gilt vom Alizarin.

Reines farbloses Benzophenon vom Schmelzpunkte 48° liefert mit konzentrierter Überchlorsäure nach mehrstündigem Verweilen eine gelbe Lösung und eine hellbräunlich-gelbe, kristalline Masse, die auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd ein blafsgelbes Kristallpulver hinterläfst, das durch die Luftfeuchtigkeit sofort zu braungelben Tropfen zerfliefst und mit Wasser übergossen alle Überchlorsäure abgibt, während farblose ölige Tropfen hinterbleiben, die erst in Berührung mit einem Splitter des kristallisierten Benzophenons sofort vollkommen in dieses übergehen, wie der Schmelzpunkt 48° erwies. Demnach leitet sich das Benzophenonperchlorat von dem allotropen[13]), niedrig schmelzenden Benzophenon ab.

Wie auffallend stabil die konzentrierte, 70prozentige Überchlorsäure ist und wie wenig sie bei gewöhnlicher Temperatur oxydierend wirkt, geht auch daraus hervor, dafs Pyrogallol und Hydrochinon aus der Eisessig-Überchlorsäuremischung beim Eindunsten über Kalk

---

13) Zincke, Ann. d. Chem. 159, 377.

farblos auskristallisieren, ohne Überchlorsäure zu binden. Auch führten die Versuche, durch Lösen in absolutem Äther, und Zugabe von Überchlorsäure nicht zu den entsprechenden Perchloraten, sondern es kristallisierten beim Einengen der Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure die Ausgangsmaterialien wieder aus, wie eine Kontrolle der Schmelzpunkte ergab.

Wie beständig aber selbst hochkomplizierte Phenole gegen konzentrierte Überchlorsäure sind, zeigen die beiden Fälle des Cörulignon- und Gallein-perchlorates.

### 5. Cörulignon-perchlorat.

Löst man Cörulignon in konzentrierter Überchlorsäure und läfst diese tiefblaue Lösung einige Wochen lang im Vakuum stehen, so bilden sich allmählich grünglänzende dunkelblaue Kristalle, die auf Ton gepreſst und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1797 g Substanz: 0,2493 g $CO_2$.
0,1797 g Substanz: 0,0672 g $H_2O$.
0,2286 g Substanz: 0,1306 g AgCl.

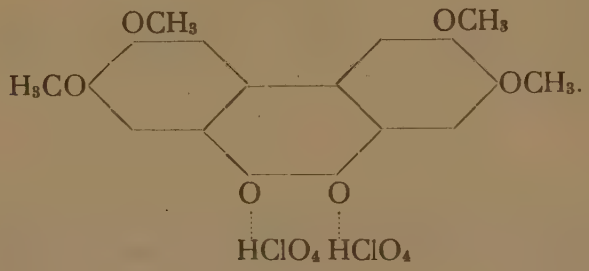
Für $C_{16}H_{16}O_6$, $2ClO_4H$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 38,09% | 38,84% |
| H | 3,57% | 4,19% |
| Cl | 14,07% | 14,14%. |

Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff lösen das Cörulignon-perchlorat nicht, Acetylentetrachlorid und Eisessig lösen mit brauner Farbe, Nitrobenzol mit blauer Farbe, die später in braun übergeht. Durch Wasser erfolgt vollkommene Hydrolyse; jedoch war eine Titration der auf diese Weise freigemachten Überchlorsäure deshalb nicht möglich, weil wegen des braungefärbten Wassers die Wirkung des Phenolphtaleins als Indikator nicht zu erkennen war. Es wurde deshalb die Chlorbestimmung, wie in allen ähnlichen Fällen, so ausgeführt, dafs das Cörulignon-perchlorat mit der zwanzigfachen Menge trockener Soda 12 Stunden lang mit starker Tecluflamme von oben her und 3—4 Stunden mit kleiner, den Boden des Tiegels nicht berührender Flamme von unten her erhitzt wurde.

Der weitere Gang der Analyse ist der übliche, indem das Chlor als Chlorsilber gefällt und gewogen wird.

Das Cörulignon enthält zwei Brückensauerstoffatome; man kann annehmen, dafs in dem Cörulignon-perchlorat an je ein Sauerstoffatom 1 Molekül Überchlorsäure gebunden sei in dem Sinne




## 6. Gallein-perchlorat.

Das Gallein, das zur Darstellung des Gallein-perchlorates diente, wurde nach der Methode von v. Baeyer, Ber. 4, S. 457, durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit zwei Teilen Pyrogallussäure auf 190—200° erhalten. Die erkaltete Schmelze wurde in heifsem Alkohol gelöst, filtriert und mit Wasser versetzt, wobei sich das Gallein in sehr reichlicher Menge in braunen Flocken abscheidet, die durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt wurden; so gereinigt, stellte das Gallein ein braunrotes Pulver mit kleinen Kristallen von grüngelbem Metallglanz dar.

Eine heifs gesättigte Lösung von 2 g Gallein in Eisessig wird nach dem Erkalten mit 3,5 ccm konzentrierter Überchlorsäure vermischt und über gebranntem Kalk und Ätzkali langsam eingeengt. Es kristallisieren dabei metallisch grün glänzende, tiefrot durchsichtige, lanzettartige Blätter aus, die doppelbrechend sind und parallel der langen Kante auslöschen.

Nach dem Trocknen auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurde die Analyse vorgenommen.

Dieselbe ergab:

0,1604 g Substanz: 0,2846 g $CO_2$.
0,1604 g Substanz: 0,0473 g $H_2O$.
0,1570 g Substanz: 0,0503 g AgCl.

Für $C_{20}H_{12}O_7$, $1ClO_4H$, $1\frac{1}{2}H_2O$.

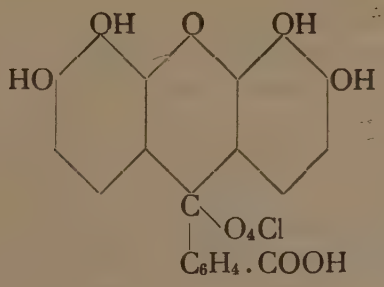
| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 48,80% | 48,39% |
| H | 3,25% | 3,29% |
| Cl | 7,22% | 7,82%. |

Während das Gallein selbst von trockenem Äther kaum gelöst wird, liefert das Perchlorat zunächst eine rote Lösung, aus der sich aber alsbald hellrote Flocken von Gallein abscheiden. Absoluter Alkohol löst mit bräunlichroter Farbe. Wasser spaltet sofort in die Komponenten und löst mit blauroter Farbe.

Ein Versuch, die Überchlorsäure zu titrieren, wobei das gelöste Gallein als Indikator dienen sollte, führte nicht zu dem gewünschtem Erfolge; es wurde deshalb eine Gesamtchlorbestimmung durch Schmelzen mit Soda vorgenommen und das Chlor als Chlorsilber zur Wägung gebracht.

Eine ammoniakalische Lösung des Gallein-perchlorates zeigte ebenso wie das Gallein selbst eine wenig charakteristische halbseitige Absorption des violetten Teiles.

Das Gallein gehört in die Gruppe der Phtaleïne, deren einfachster Vertreter das Phenolphtaleïn ist. Dieses bildet, wie K. A. Hofmann und H. Kirmreuther[14]) fanden, ein purpurrotes Perchlorat, in dem das Triphenylcarbinolhydroxyd mit der Überchlorsäure salzbildend wirkt. Dementsprechend läfst sich für das Gallein-perchlorat die Salzbildung im Sinne der Formel




annehmen.

---

14) Ber. 42, 4862 (1909).

## 7. Versuche, Überchlorsäure an ausgeprägt ungesättigte Äthylendoppelbindungen anzulagern.

Im Anschluſs an die Versuche, die Perchlorate von Chinonen darzustellen, war es ein naheliegender Gedanke, die Überchlorsäure an ausgeprägt ungesättigte Äthylendoppelbindungen anzulagern. Jedoch brachten diese Versuche nur geringe Erfolge. Mono- und Dicyclopentadien lieferten nur schwarze Harze und Pulver, unter welchen Bedingungen auch immer gearbeitet wurde. Für Chrysen erwies sich die Überchlorsäure als vorzügliches Reinigungsmittel, indem aus Eisessig-Überchlorsäure beim Eindunsten über Kalk das stark gelb gefärbte Ausgangsmaterial in völlig farblosen[15]), silberglänzenden, irisierenden Blättchen von schwach violetter Fluorescenz sich ausschied. Der Schmelzpunkt 250° und die Analyse zeigten, daſs reines Chrysen vorlag.

Ein anderer Versuch, Überchlorsäure an Chrysen anzulagern, wurde folgendermaſsen angestellt: 1 g Chrysen wurde in siedendem Benzol gelöst, dazu wurde 1,5 ccm konzentrierte Überchlorsäure tropfenweise unter Umschütteln gegeben. Das Benzol war vorher zwei Tage lang mit konzentrierter Überchlorsäure geschüttelt, um es von den Verunreinigungen zu befreien und darnach über Kaliumcarbonat getrocknet. Die obige Mischung wurde vier Tage lang geschüttelt, wobei sie vor Licht geschützt war. Es kristallisierte aber nach einigem Stehen ebenfalls reines Chrysen vom Schmelzpunkte 250° aus.

Das Inden lieferte in einem Eisessig-Überchlorsäuregemisch ein braunes Harz.

Das Dimethylfulven, das nach der Methode von Thiele, Ber. 33, S. 671, durch Kondensation von Cyclopentadien und Aceton mit metallischem Natrium in absolutem Alkohol und nachfolgende Destillation im Vakuum dargestellt wurde und ein dunkelrotes Öl ist, gab mit konzentrierter Überchlorsäure in Eisessiglösung auch beim Eindunsten über gebranntem Kalk nur ein dunkelgrünes Harz.

Das Diphenylfulven stellte ich dar nach der Methode von Thiele, Ber. 33, S. 672, durch Kondensation von Cyclopentadien mit Benzophenon in einer Lösung von metallischem Natrium in absolutem Alkohol. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Petroläther in prächtigen, tiefroten Prismen vom Schmelzpunkte 82°.

---

15) Ber. 26, 1544, 1745 (1893).

Nach verschiedenen angestellten Versuchen zur Darstellung des Diphenylfulven-perchlorates in absolut ätherischer und Tetrachlorkohlenstofflösung, zeigte sich die Darstellung aus Eisessiglösung als die geeignetste.

1 g Diphenylfulven wurde in Eisessig gelöst, dazu 1,5 ccm konzentrierte Überchlorsäure tropfenweise und unter Umrühren gegeben. Es entstand sofort ein hellgrüner, pulvriger Niederschlag, der auf Ton gepreſst und im Vakuum über Phosphorpentoxyd eine Stunde lang getrocknet wurde. Bei längerem Verweilen im Vakuum über Phosphorpentoxyd färbte sich der Körper tiefgrün. Der Zersetzungspunkt des hellgrünen Körpers liegt bei 180°.

Die Analyse ergab:

0,2216 g Substanz: 0,5294 g $CO_2$.
0,2216 g Substanz: 0,0915 g $H_2O$.
0,1139 g Substanz: 0,0482 g AgCl.

Für $C_{18}H_{14}$, $ClO_4H$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 65,45% | 65,15% |
| H | 4,24% | 4,62% |
| Cl | 10,61% | 10,46%. |

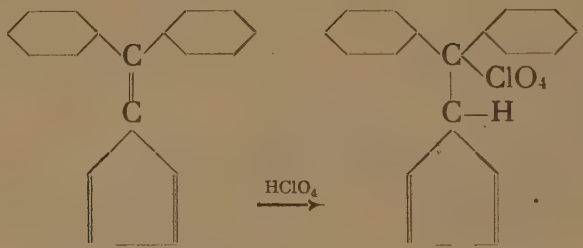
Die Analyse stimmt also zwar auf die Formel $C_{18}H_{14}$, $ClO_4H$, aber auch durch sehr verdünnte Lauge war nicht mehr das Ausgangsmaterial, sondern ein dunkelbraunrotes Pulver zu erhalten, das erst bei 282° erweichte.

Während die Lösungen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff nur schwach grün gefärbt sind, ist die Lösung des Diphenylfulven-perchlorates in Acetylentetrachlorid deutlich grün.

Schon Thiele gibt in seiner Abhandlung[16]) an, daſs sich das Diphenylfulven in Eisessig-Schwefelsäure mit deutlich grüner Farbe löse. Da die Schwefelsäure und die Überchlorsäure deutliche Analogie[17]) zeigen, so ist wohl anzunehmen, daſs die grüne Lösung in Schwefelsäure dem grünen Körper, dem Diphenylfulven-perchlorat, analog ist. Nur eignet sich wie in so manchen Fällen die Überchlorsäure ganz besonders zur Isolierung von Körpern, mit denen

16) Ber. 33, 1, 673 (1900).
17) Ber. 42, 2034 (1909).

andere Säuren, hauptsächlich die Schwefelsäure, nur gefärbte Lösungen bilden. In besonders hervortretender Weise haben dies K. A. Hofmann und H. Kirmreuther[18]) an vielen Carboniumperchloraten nachgewiesen. Ein ähnlicher Fall wie bei den Carboniumperchloraten liegt bei dem Diphenylfulvenperchlorat vor; man kann sich die Bildung dieses Perchlorates so vor sich gehend denken, dafs die Doppelbindung im Diphenylfulven aufgehoben wird und dafür an das eine Kohlenstoffatom das Wasserstoffatom der Überchlorsäure, an das andere der Säurerest wandert, also in dem Sinne:




Entsprechend der Hypothese von v. Baeyer[19]) besitzt auch in dieser Art von Kohlenstoffsalz das zentrale Kohlenstoffatom metallischen Charakter, im obigen Falle dasjenige, das die beiden Phenylkerne und den Cyclopentadienring trägt.

### II. Amin-perchlorate.

Wie sich die Überchlorsäure zur Darstellung wohl charakterisierter Oxoniumperchlorate eignet, so zeigte sie auch noch in anderer Hinsicht ein ganz besonders interessantes Verhalten. Ich konnte den Nachweis führen, dafs Triphenylamin und p-Tritolylamin entgegen der allgemeinen Behauptung[20]) noch basische Eigenschaften haben, insofern als sie wie andere Amine kristallisierte Perchlorate, sowohl normale wie anormale liefern. Wie keine andere Säure vermag die Überchlorsäure noch die geringsten Affinitätsbeträge von

---

18) Ber. 42, 4856 (1909) und 43, 183 (1910).
19) Ber. 35, 1189 und 3015 (1902).
20) Wieland, Ber. 40, 4, 4270; Beilstein, II, 342.

Haupt- und Nebenvalenzen zur Bildung schön kristallisierter Verbindungen zu verwerten.

### 1. Triphenylamin-monoperchlorat.

Das Triphenylamin wurde dargestellt nach der Methode von Heydrich, Ber. 18, 2, S. 2156, durch langsames Hinzufliefsenlassen von Brombenzol zu etwa 300° heifsem Diphenylaminnatrium. Durch darauffolgende fraktionierte Destillation und Auffangen des über 360° siedenden Destillats wurde, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heifsem Eisessig, reines Triphenylamin in hübschen dicken Kristallen erhalten, die bei 127° schmelzen.

Zur Darstellung des Triphenylamin-perchlorates wurde 1 g reines, farbloses, mehrmals aus Eisessig umkristallisiertes Triphenylamin in wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst und dazu 1,5 ccm konzentrierte Überchlorsäure tropfenweise und unter guter Kühlung gegeben. Es fällt dann das Triphenylamin-Perchlorat in farblosen, körnigen Kristallen aus, die auf Ton gepreſst und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden, wobei sie vor Licht und Wärme geschützt waren. Nach zweistündigem Verweilen im Vakuum wurde die Analyse vorgenommen; diese ergab:

0,1384 g Substanz: 0,3156 g $CO_2$.
0,1384 g Substanz: 0,0620 g $H_2O$.
0,1924 g Substanz: 0,0831 g AgCl.
0,4222 g Substanz gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 12,75 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge entspricht.

Für $C_{18}H_{15}N$, $ClO_4H$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 62,61% | 62,29% |
| H | 4,64% | 4,97% |
| Cl | 10,28% | 10,68% |
| | hydrolytisch abgespalten | 10,71%. |

Der Rückstand der Hydrolyse war reines, unverändertes Triphenylamin vom Schmelzpunkte 126°. Durch die Feuchtigkeit der Luft wird dieses Perchlorat rasch gespalten. Trocken erhitzt, verpuffen die Kristalle bei 180°. Am Licht und bei längerem Verweilen im warmen Zimmer tritt eine grüne Färbung auf. Erhitzt man wenig Triphenylamin in Eisessig gelöst im Reagensröhrchen mit einigen Tropfen konzentrierter Überchlorsäure, so färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit grün.

Die in alle Lehrbücher[21]) übergegangene Behauptung, dafs das Triphenylamin keine basischen Eigenschaften mehr besitze und keine Salze bilden könne, ist also zu berichtigen. Auch die Angabe, dafs Triphenylamin sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe löse, ist in Übereinstimmung mit Wieland[22]) dahin zu berichtigen, dafs reines Triphenylamin mit reiner Schwefelsäure farblos bleibt.

Aus der Eisessiglösung des Triphenylamins mit Überchlorsäure gelang es mir, einen zweiten Körper zu isolieren, das

## 2. Triphenylamin-hemiperchlorat.

Beim Eindunsten einer Lösung von 1 g Triphenylamin in Eisessig mit 3 ccm Überchlorsäure im Vakuum über gebranntem Kalk und Ätzkali scheiden sich bei Zimmertemperatur grünglänzende, würfel- bis oktaederähnliche Kristalle ab, die durch Wasser sogleich hellbräunlich werden, mit saurer Reaktion.

Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurde der Körper analysiert:

0,1570 g Substanz: 0,4182 g $CO_2$.
0,1570 g Substanz: 0,0772 g $H_2O$.
0,1177 g Substanz: 0,0298 g AgCl.
0,1258 g Substanz gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 2,2 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge entspricht.

Für $2(C_{18}H_{15}N)$, $ClO_4H$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 73,22% | 72,52% |
| H | 5,25% | 5,47% |
| Cl | 6,01% | 6,26% |
| | hydrolytisch abgespalten | 6,20%. |

Der Rückstand der Hydrolyse ist hellbräunlichgelbes, unreines Triphenylamin, woraus ich schliefse, dafs die grüne Farbe nicht dem Hemiperchlorat eigen ist, sondern von einer aus Triphenylamin entstehenden Beimengung herrührt.

Der Zersetzungspunkt des Triphenylamin-hemiperchlorates liegt bei 220°.

---

21) cf. Bernthsen, 10. Auflage, S. 373; Richter, 10. Auflage, II. S. 86.
22) Ber. 40, 4268 (1907).

### 3. p-Tritolylamin-monoperchlorat.

Das p-Tritolylamin wurde dargestellt nach der Methode von Wieland, Ber. 40, S. 4270: man kocht neun Stunden lang p-Ditolylamin, p-Jodtoluol, Kaliumkarbonat in Nitrobenzol unter Zusatz von Naturkupfer. Die aus Eisessig umkristallisierten, schwach gefärbten Nädelchen besafsen den Schmelzpunkt 117°.

Aus einer stets kühl gehaltenen Mischung von 1 g p-Tritolylamin in wenig Eisessig und 1,5 ccm Überchlorsäure scheiden sich im Vakuum über gebranntem Kalk und Ätzkali ganz blafsgrünliche, fast farblose, körnige Kristalle ab, die sich aber am Lichte rasch grün färben. Durch Wasser werden sie mit saurer Reaktion zersetzt. Nach dem Trocknen auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd und zweistündigem Verweilen hierin wurde der Körper der Analyse unterworfen.

Dieselbe ergab:

0,1800 g Substanz: 0,4275 g $CO_2$.
0,1800 g Substanz: 0,0962 g $H_2O$.
0,1346 g Substanz: 0,0523 g AgCl.

0,3346 g Substanz gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 9,0 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge entspricht.

Für $C_{21}H_{21}N$, $ClO_4H$.

| Ber.: | Gef.: |
|---|---|
| C 65,11% | 64,77% |
| H 5,68% | 5,94% |
| Cl 9,16% | 9,61% |
| hydrolytisch abgespalten | 9,54%. |

Die Spaltung durch Wasser liefert reines p-Tritolylamin vom Schmelzpunkte 116°.

Der Verpuffungspunkt des p-Tritolylamin-monoperchlorates liegt gegen 180°.

Löst man p-Tritolylamin in Tetrachlorkohlenstoff und gibt einen Tropfen konzentrierte Überchlorsäure zu, so färbt sich beim Umschütteln die Lösung blau.

### 4. p-Tritolylamin-hemiperchlorat.

Wie das Triphenylamin, so bildet auch das p-Tritolylamin ein Hemiperchlorat.

Läfst man statt zu kühlen, die Lösung von 1 g p-Tritolylamin in Eisessig mit 1,5 ccm konzentrierter Überchlorsäure bei Zimmertemperatur im Vakuum über gebranntem Kalk und Ätzkali fast zur Trockne eindunsten, so erhält man hellgrün glänzende, epidotähnliche, gestreifte Prismen, die durch Wasser alsbald zersetzt werden mit saurer Reaktion. Nach dem Trocknen auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurde der Körper analysiert.

Ich erhielt:

0,1833 g Substanz: 0,4987 g $CO_2$.
0,1833 g Substanz: 0,1104 g $H_2O$.
0,1242 g Substanz: 0,0289 g AgCl.

0,1672 g Substanz gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 2,7 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge entspricht.

Für $2(C_{21}H_{21}N)$, $ClO_4H$.

| Ber.: | Gef.: |
|---|---|
| C 74,77% | 74,20% |
| H 6,38% | 6,74% |
| Cl 5,26% | 5,75% |
| hydrolytisch abgespalten | 5,65%. |

Durch Wasser wird das p-Tritolylamin-hemiperchlorat vollkommen hydrolysiert und man gewinnt dabei das fast unveränderte p-Tritolylamin, gefunden Schmelzpunkt 114°, wieder.

Der Zersetzungspunkt des p-Tritolylamin-hemiperchlorates liegt bei 198°.

Schliefslich gelang es mir noch, ein zweites anomales Salz des p-Tritolylamins darzustellen, zu dem das analoge Derivat des Triphenylamins mit Überchlorsäure nicht zu erhalten war, dessen analytische Werte nahe an die Zusammensetzung eines

### 5. p-Tritolylamin-dis-perchlorates,

$C_{21}H_{21}N$, $2ClO_4H$,

herankommen. Nimmt man Überchlorsäure in grofsem Überschufs, nämlich 6 ccm auf 1 g p-Tritolylamin in Eisessiglösung, so erhält man nach dem Abdunsten des Eisessigs bis fast zur Trockne im Vakuum über gebranntem Kalk und Ätzkali langgestreckte, flache Prismen, von stahlblau nach blaugrün pleochroitisch, aber ziemlich schwach gefärbt. Der Zersetzungspunkt dieses Dis-perchlorates liegt

gegen 200°. Die sofort vollständige Spaltung mit Wasser liefert das Ausgangsmaterial mit gefundenem Schmelzpunkt 118° zurück.

Einige ausgeführte Analysen zeigten, dafs der Körper beim Aufbewahren fortgesetzt Überchlorsäure verlor, und auch die geringste Luftfeuchtigkeit genügte, um ihn in seine Komponenten zu zerlegen. Die der Formel eines Dis-perchlorates am nächsten kommenden Werte waren:

0,1012 g Substanz: 0,1974 g $CO_2$.
0,1012 g Substanz: 0,0552 g $H_2O$.
0,1080 g Substanz: 0,0448 g AgCl.

0,0612 g Substanz gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 1,8 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge entspricht.

Für $C_{21}H_{21}N$, $2ClO_4H$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 51,78% | 53,20% |
| H | 4,72% | 6,10% |
| Cl | 14,59% | 10,26% |
| | hydrolytisch abgespalten | 10,29%. |

Obwohl nun durch Wasser das p-Tritolylamin wieder abgespalten wird ohne erhebliche Verschiebung des Schmelzpunktes, so möchte ich doch den Färbungen dieser anormalen Salze keine weitere Bedeutung beimessen und annehmen, dafs es sich hier um spurenweise Beimengung farbiger Oxydationsprodukte handelt. Hier sollte der Nachweis erbracht werden, dafs entgegen der bisher allgemein gültigen Ansicht das Triphenylamin und das p-Tritolylamin wie andere Amine normale und anormale Ammoniumsalze bilden, von denen die normalen farblos sind. Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff spalten diese Verbindungen nicht, lösen auch nicht, woraus die Salznatur dieser Körper folgt.

### 6. Diphenylamin-perchlorat.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 2 g Diphenylamin vom Schmelzpunkte 54° in wenig Eisessig gelöst; dazu wurden 3,5 ccm konzentrierte Überchlorsäure gegeben. Aus dieser Eisessigmischung kristallisierten beim Eindunsten im Vakuum über gebranntem Kalk und Ätzkali wasserhelle, farblose, würfelähnliche Kristalle, die schräg zu den Kanten auslöschen und doppelbrechend waren. Durch Wasser wurden sie sogleich zersetzt mit saurer Reaktion.

Nach dem Trocknen auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurde die Analyse nach den üblichen Methoden vorgenommen:

0,1506 g Substanz: 0,2949 g $CO_2$.
0,1506 g Substanz: 0,0622 g $H_2O$.
0,2782 g Substanz: 0,1510 g AgCl.
0,4102 g Substanz gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 15,75 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge entspricht.

Für $C_{12}H_{11}N$, $ClO_4H$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 53,53% | 53,39% |
| H | 4,45% | 4,59% |
| Cl | 13,18% | 13,43% |
| | hydrolytisch abgespalten | 13,62%. |

Die Hydrolyse ist auch hier vollständig, der Rückstand ist reines Diphenylamin vom Schmelzpunkte 54°. Vor Feuchtigkeit geschützt, wird das Diphenylamin-perchlorat auch am Lichte nur sehr langsam schwach bläulich gefärbt, woraus folgt, dafs selbst das leicht oxydierbare Diphenylamin von Überchlorsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydiert wird.

Der Zersetzungspunkt des Diphenylamin-perchlorates liegt bei 120°. In Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Acetylentetrachlorid ist auch dieses Perchlorat unlöslich.

In konzentrierter Überchlorsäure löst sich reines Diphenylamin mit blauer Farbe, die auch auf Zusatz von konzentrierter Überchlorsäure zu einer Lösung von Diphenylamin in reiner Schwefelsäure auftritt. Gibt man aber zu einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure verdünnte Überchlorsäure, so tritt keine Blaufärbung ein, auch nicht beim Erwärmen, sondern nur schwache Gelbfärbung.

Das farblose Anilin-perchlorat, das in seinen Eigenschaften dem Diphenylamin-perchlorat sehr nahe verwandt ist, wurde schon früher von K. A. Hofmann dargestellt und beschrieben.

### III. Imin-perchlorate.

Während die Bindung der Überchlorsäure das farblose Triphenylcarbinol wie auch das Xanthon gelb färbt und die hellgelbe Farbe des Diphenylenketons nach orangegelb vertieft, sind die oben

beschriebenen normalen Amin-perchlorate farblos. Ebenso erzeugt die Salzbildung mit der Imidogruppe des Isatins und mit der Imidogruppe des Carbazols und Chinondiimids farblose Perchlorate. Es möge deshalb hier festgestellt sein, daſs die salzartigen Verbindungen des Stickstoffs nicht gefärbt sind.

### 1. Isatin-perchlorat.

Eine gesättigte Lösung von 2 g Isatin in Eisessig wird mit 3 ccm konzentrierter Überchlorsäure vermischt und im Vakuum über gebranntem Kalk und Ätzkali eingeengt. Nach 10 Tagen hatten sich reichlich Kristalle abgeschieden, die unterm Mikroskop als blaſs gelbliche, fast farblose, viereckige, schräg abgeschnittene Prismen erschienen. Den Einfluſs der Luftfeuchtigkeit bemerkte man daran, daſs rote Isatinkristalle auftraten, deren Menge zusehends wuchs, als feuchte Luft zutrat. Auf Zusatz von Wasser verschwanden die blaſsgelben Kristalle vollkommen und man sah nur noch die roten Kristalle des Isatins.

Die Hauptmenge der blaſsgelben Kristalle wurde auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und darauf der Analyse unterworfen.

0,2940 g Substanz: 0,4786 g $CO_2$.
0,2940 g Substanz: 0,0846 g $H_2O$.
0,2989 g Substanz: 0,1577 g AgCl.
0,4602 g Substanz mit 100 ccm Wasser versetzt, das Filtrat verbrauchte 10,25 ccm $^1/_{10}$-n Kalilauge.

Für $C_{16}H_{10}N_2O_4, 1ClO_4H, 2H_2O$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| C | 44,65% | 44,40% |
| H | 3,48% | 3,22% |
| Cl | 8,24% | 7,96% |
| | hydrolytisch abgespalten | 7,90%. |

Der Zersetzungspunkt des Isatin-perchlorates liegt bei 155°.

Benzol und Acetylentetrachlorid lösen nur wenig mit gelber Farbe auf. Da bei der Hydrolyse durch Wasser oder Alkohol auch bei niederer Temperatur sogleich das orangerote Isatin und nicht die farblose Isatinsäure auftritt, leitet sich dieses fast farblose Perchlorat vom Isatin selbst oder seiner tautomeren Form ab.

Das zur Darstellung des Isatin-perchlorates zur Verwendung gekommene Isatin wurde nach der Methode von Knapp, Journ. f. pr. Ch. [2] 43, Seite 211, durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure bereitet. Nach dem Extrahieren mit siedendem Wasser scheidet sich beim Erkalten das Isatin ab. Durch Lösen in Alkali und fraktioniertes Ausfällen mit Salzsäure wurde es von Verunreinigungen befreit.

Indigo wird durch konzentrierte Überchlorsäure in ein blauschwarzes Pulver verwandelt, das viel Überchlorsäure enthält und mit Wasser reinen Indigo wieder abscheidet.

Durch die Vereinigung der Überchlorsäure mit der Imidogruppe des Carbazols entsteht sowohl ohne Verdünnungsmittel als in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff das farblose, in glänzenden Blättern kristallisierende

2. Carbazol-perchlorat,

$C_{12}H_9N, 1ClO_4H,$

mit dem Chlorgehalte 12,76% statt 13,24% berechnet. Wasser spaltet sofort in die freie Säure und das unveränderte Ausgangsmaterial mit dem Schmelzpunkte 238°. Bei längerem Aufbewahren, namentlich in Gegenwart von überschüssiger Überchlorsäure, wird ein schön grünblauer Körper gebildet.

3. Chinondiimid-perchlorat.

Wie die Imidogruppe des Carbazols durch die Vereinigung mit der Überchlorsäure nicht sichtbar gefärbt wird, so liefert auch das Chinondiimid von Willstätter, wie ich fand, ein farbloses Perchlorat, wenn man das Chlorhydrat unter trockenem Äther mit konzentrierter Überchlorsäure behandelt. Das weiſse Kristallpulver explodiert beim Erhitzen ziemlich stark, färbt sich beim Anfeuchten mit Wasser prächtig blaugrün, dann violett und braun und gibt an das Wasser nahezu die zwei Molekülen $ClO_4H$ entsprechende Säuremenge ab.

## B. Nachweis von Nebenvalenzen durch Metallsalze.

### I. Metallsalze mit Amidophenolen.

#### 1. Kobaltchlorür-dis-p-Amidophenol.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man 5 g wasserfreies Kobaltchlorür in 100 g wasserfreiem Methylalkohol und gibt dazu eine Lösung von 10 g p-Amidophenol in 100 g absolutem Methylalkohol. Nachdem man im Vakuum über Schwefelsäure bis auf ungefähr 50 ccm eingeengt hat, versetzt man mit absolutem Äther. Unter gutem Umrühren bildet sich dann ein dunkelrotbraunes Kristallpulver, das abgesaugt, mit einem Gemisch von wasserfreiem Methylalkohol und Äther, schliefslich mit absolutem Äther gewaschen, auf Ton gepreſst und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Die Analyse ergab:

0,1614 g Substanz: 0,0716 g $CoSO_4$.
0,2086 g Substanz: 0,1706 g AgCl.
0,2238 g Substanz: 0,3374 g $CO_2$.
0,2238 g Substanz: 0,0852 g $H_2O$.
0,1996 g Substanz: 15,8 ccm N bei 17°, 712 mm.

Für $CoCl_2 . 2C_6H_4OHNH_2$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Co | 16,95% | 16,88% |
| Cl | 20,40% | 20,22% |
| C | 41,38% | 41,12% |
| H | 4,02% | 4,26% |
| N | 8,05% | 8,06%. |

Die schwach gelbbraun gefärbte Lösung in Wasser reagiert neutral und gibt mit Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber. Erst auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich die Lösung

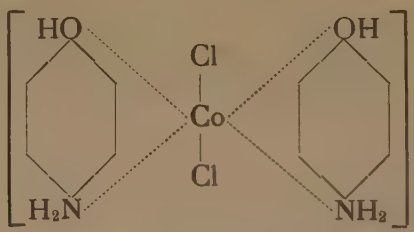
dunkelblau färbt, tritt deutliche Chlorsilberfällung ein. Die starre Bindung der Chloratome gibt sich auch darin kund, daſs die feste Substanz sich mit kalter Silbernitratlösung nicht verändert; erst nach mehrstündigem Verweilen erfolgte eine schwache Trübung von Chlorsilber.

Die beiden Chloratome sind demnach im Komplex festgehalten und daraus ergibt sich die Formel

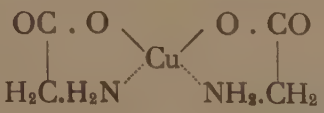
$$[(NH_2C_6H_4OH)_2CoCl_2].$$

Da die Koordinationszahl des Kobaltatomes gleich 6 ist, folgt, daſs 1 Molekül Amidophenol 2 Koordinationsstellen besetzt. Dies ist auch im Einklang mit früheren Erfahrungen, daſs jede Amido- und ebenso jede Hydroxylgruppe als Sitz von Nebenvalenzen je eine Koordinationsstelle einnimmt[23]).

Strukturchemisch kommt dann dem Kobaltchlorür-dis-p-Amidophenol folgende Formel zu:




In gewisser Beziehung hat dieser Körper Ähnlichkeit mit den inneren Komplexsalzen, deren Hauptrepräsentant das Glykokollkupfer ist:




Hand in Hand mit der Schwerlöslichkeit der inneren Komlexsalze geht auch bei den von mir dargestellten Verbindungen ein

---

23) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1909, S. 143 und 239.

anomales analytisches Verhalten, welches sich darin äufsert, dafs die Metalle aus den Lösungen der betreffenden Salze durch die gewöhnlichen analytischen Fällungsmittel nicht ausgefällt werden.

Auch erklärt sich vielleicht dadurch die anomale Farbe der von mir dargestellten Salze, die von der Farbe der gewöhnlichen Metallsalze abweicht, dafs analog den inneren Komplexsalzen die Farben mit der Natur der an der Komplexbildung beteiligten Komponenten wechseln.

Auf Grund der inneren Komplexsalze und der diesen ähnlichen Verbindungen hat Werner[24]) seine Theorie für die Beizenfarbstoffe aufgebaut.

### 2. Nickelchlorür-dis-p-Amidophenol.

30 ccm einer zehnprozentigen Nickelchlorürlösung in wasserfreiem Methylalkohol wurden mit einer Lösung von 10 g p-Amidophenol in 100 g absolutem Methylalkohol vermischt und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis auf ungefähr 50 ccm eingeengt; gibt man nun hierzu absoluten Äther, so fällt ein grünlichblauer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop deutlich kleine Prismen erkennen liefs, die schräg abgeschnitten sind. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit einem Gemisch von wasserfreiem Methylalkohol und Äther, schliefslich mit absolutem Äther gewaschen und auf porösem Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analysenresultate:

0,1052 g Substanz: 0,0219 g NiO.
0,0856 g Substanz: 0,0706 g AgCl.
0,1986 g Substanz: 0,3017 g $CO_2$.
0,1986 g Substanz: 0,0708 g $H_2O$.
0,2215 g Substanz: 16,5 ccm N bei 18°, 711 mm.

Für $NiCl_2 . 2C_6H_4OHNH_2$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Ni | 16,71% | 16,49% |
| Cl | 20,46% | 20,38% |
| C | 41,49% | 41,43% |
| H | 4,03% | 3,99% |
| N | 8,06% | 8,03%. |

24) Ber. 41, 1062 (1908).

Die hellblaue Lösung in Wasser reagiert neutral und gibt mit Silbernitrat nach 24stündigem Stehen nur eine schwache Trübung. In Benzol, Ligroin, Chloroform, Aceton und Äther ist das Nickelchlorür-dis-p-Amidophenol unlöslich. Mit Natronlauge tritt nach einiger Zeit eine grüne Lösung ein.

Die Struktur ist wie bei der analogen Kobaltverbindung im Sinne der Formel

$$[(NH_2C_6H_4OH)_2NiCl_2]$$

zu deuten.

### 3. Kupferchlorid-dis-p-Amidophenol.

5 g wasserfreies Kupferchlorid wurden in 50 g wasserfreiem Methylalkohol gelöst und hiermit eine Lösung von 10 g p-Amidophenol in 50 g Methylalkohol gemischt. Setzt man nun absoluten Äther zu, so scheidet sich der Körper als ein dunkelbraunes kristallines Pulver aus, das mit einem Gemisch von Methylalkohol und Äther gewaschen und auf porösem Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0,1362 g Substanz: 0,0302 g CuO.
0,0346 g Substanz: 0,0283 g AgCl.
0,1328 g Substanz: 0,1990 g $CO_2$.
0,1328 g Substanz: 0,0479 g $H_2O$.
0,1647 g Substanz: 12,1 ccm N bei 18°, 719,5 mm.

Für $CuCl_2 . 2C_6H_4OHNH_2$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Cu | 17,89% | 17,72% |
| Cl | 20,17% | 20,21% |
| C | 40,90% | 40,86% |
| H | 3,97% | 3,96% |
| N | 7,95% | 8,04% |

Wasser löst diese Substanz nur wenig mit schwachhellblauer Farbe; die Lösung gibt mit Silbernitrat nur eine schwache Trübung. Farbloses Schwefelammon liefert eine braungelbe Lösung, Natronlauge eine dunkelbraune Lösung. Konzentriertes Ammoniakwasser und fast alle organischen Solventien zeigen nur schwache Einwirkung. Eine Verbindung von Kupferchlorür mit p-Amidophenol wurde nicht erhalten.

Die Verbindungen der Metallhalogenide mit o-Amidophenol wurden ebenfalls dargestellt und waren, wie verschiedene ausgeführte Analysen zeigten, den p-Amidophenolverbindungen vollständig analog zusammengesetzt. Jedoch war ihre Bildungsweise noch langsamer als die der p-Amidophenolverbindungen, auch besafsen sie durchgehends etwas hellere Färbungen als diese; in ihren Eigenschaften gleichen sie aber vollkommen den p-Amidophenolverbindungen.

Bei den Versuchen, die entsprechenden Eisenverbindungen II. und III. darzustellen, erhielt ich tiefschwarz gefärbte Produkte. Die Analysenresultate gaben keine auf eine Formel passenden Werte. Es finden offenbar Oxydations- und Zersetzungsvorgänge komplizierterer Natur statt.

## II. Metallsalze mit Amidothiophenolen.

### 1. Kobaltchlorür-dis-o-Amidothiophenol.

Das zur Darstellung dieser Verbindungen dienende o- und p-Amidothiophenol wurde erhalten durch Reduktion des o- und p-Diamidophenyldisulfids. Das o- und p-Diamidophenyldisulfid wurde dargestellt nach der Methode von K. A. Hofmann, Ber. 27, S. 2808 und 2813: Man erwärmt Anilin und Schwefel während 12 Stunden auf 180° und bläst das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab. Man digeriert dann heifs mit achtprozentiger Salzsäure und erhält nach dem Eindampfen und Umkristallisieren aus Alkohol das Chlorhydrat des o-Diamidophenyldisulfids in schwach gelblichen Nadeln. Die Base, aus mehrfach umkristallisiertem Chlorhydrat abgeschieden, kristallisiert aus 50prozentigem Weingeist in hellgelben, prachtvoll irisierenden, sechsseitigen stark gestreiften Platten vom Schmelzpunkte 93°.

Das p-Diamidophenyldisulfid wurde dargestellt durch Erhitzen von Anilin, Schwefel und 36prozentiger Salzsäure auf 150°. Die weitere Verarbeitung entspricht völlig dem für das o-Diamidophenyldisulfid angegebenen Verfahren. Die aus dem Chlorhydrat abgeschiedene Base ist in Wasser schwer löslich, kristallisiert aus Äther oder verdünntem Weingeist in langen farblosen Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist jedoch sehr deutlich gelb gefärbt und wird auf Salzsäurezusatz farblos. o-Diamidophenyldisulfid dagegen ist in Lösung,

wie im kristallisierten Zustande gelb gefärbt. Der Schmelzpunkt wurde bei 80° konstant.

Aus diesem o- und p- Diamidophenyldisulfid wurde das entsprechende Amidothiophenol durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme methylalkoholische Lösung dargestellt; der ausgeschiedene Schwefel wurde abfiltriert und der Schwefelwasserstoff im Vakuum über Schwefelsäure entfernt.

Die beiden Disulfide und die Amidothiophenole sind mit den alkoholischen Dämpfen ziemlich flüchtig. Sie greifen Körper- und Schleimhaut heftig an, wirken blasenziehend und verursachen Wunden, die aufserordentlich schmerzhaft sind. Selbst wenn man mit gröfster Vorsicht arbeitet und die Abzüge soviel wie möglich benutzt, lassen sich diese unangenehmen Einwirkungen nicht hintanhalten. Die Reizung der Augen macht sich durch ein Anschwellen der Augenlider und unangenehmes Jucken bemerkbar, das bei fortgesetztem Kühlen mit Alkohol und Äther etwas nachläfst. In keiner Literatur fanden sich diese Angaben, die sich auf meine persönliche Erfahrung stützen.

Zur Darstellung des Kobaltchlorür-dis-o-Amidothiophenols wurden 4 g o-Diamidophenyldisulfid in 50 g wasserfreiem Methylalkohol gelöst; in die warme Lösung wurde Schwefelwasserstoff zur Reduktion des Disulfids zu Amidothiophenol eingeleitet, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und der überschüssige Schwefelwasserstoff im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure entfernt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 2 g Kobaltchlorür in 50 g wasserfreiem Methylalkohol gegeben. Es entstand sofort ein dunkelbrauner Niederschlag, der unter dem Mikroskop als metallisch dunkelbraun glänzende Kristallmasse erschien. Nach dem Absaugen und Waschen mit Methylalkohol und Äther I, wurde diese Kristallmasse auf porösem Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und darauf analysiert.

Analysenresultate:

0,1324 g Substanz: 0,0535 g $CoSO_4$.
0,1123 g Substanz: 0,0851 g AgCl.
0,1856 g Substanz: 0,2550 g $CO_2$.
0,1856 g Substanz: 0,0654 g $H_2O$.
0,1168 g Substanz: 0,1415 g $BaSO_4$.
0,1228 g Substanz: 8,4 ccm N bei 19°, 718 mm.

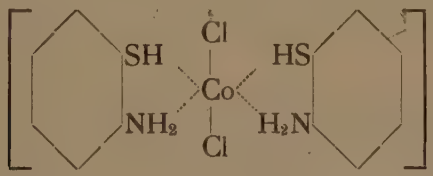
Für $CoCl_2 . 2C_6H_4SHNH_2$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Co | 15,53% | 15,37% |
| Cl | 18,68% | 18,74% |
| C | 37,82% | 37,47% |
| H | 3,68% | 3,94% |
| S | 16,83% | 16,64% |
| N | 7,37% | 7,38%. |

Dieser Körper ist in der Wärme und Kälte in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; nur konzentrierte Schwefelsäure ist von Einwirkung, wobei sie sich tiefbraun färbt; Silbernitratlösung greift nicht an.

Die Struktur dieses Kobaltchlorür-dis-o-Amidothiophenols entspricht der analogen Amidophenolverbindung.

Jede Amido- und jede Sulfhydrylgruppe sendet Nebenvalenzen aus und besetzt damit je eine Koordinationsstelle am Kobaltatom, das aufser den beiden Amidothiophenolmolekülen noch zwei Chloratome in der inneren Sphäre bindet nach der Formel:




Die Verbindung Kobaltchlorür-dis-p-Amidothiophenol zeigte dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften gegenüber Lösungsmitteln; ihre Farbe war jedoch ein etwas dunkleres Braun.

### 2. Nickelchlorür-dis-o-Amidothiophenol.

Das nach obiger Vorschrift dargestellte o-Amidothiophenol wurde mit 30 ccm einer zehnprozentigen Nickelchlorürlösung in wasserfreiem Methylalkohol allmählich versetzt. Dabei scheiden sich gelblichgrün gefärbte Kristallkörner ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Methylalkohol und Äther auf porösem Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

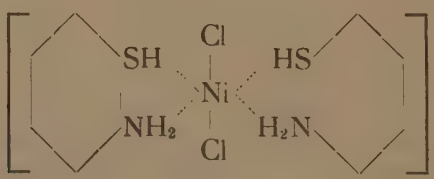
0,1174 g Substanz: 0,0233 g NiO.
0,1244 g Substanz: 0,0948 g AgCl.
0,1093 g Substanz: 0,1517 g $CO_2$.
0,1093 g Substanz: 0,0351 g $H_2O$.
0,0876 g Substanz: 0,1065 g $BaSO_4$.
0,1013 g Substanz: 6,7 ccm N bei 18°, 721 mm.

Für $NiCl_2 . 2C_6H_4SHNH_2$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Ni | 15,30% | 15,58% |
| Cl | 18,73% | 18,84% |
| C | 37,99% | 37,86% |
| H | 3,69% | 3,59% |
| S | 16,88% | 16,69% |
| N | 7,38% | 7,23%. |

In Wasser und allen anderen Lösungsmitteln ist diese Verbindung unlöslich; konzentrierte Schwefelsäure greift erst beim Erhitzen an, wobei sie sich grünblau färbt. Silbernitrat und Ammoniak sind ohne Einwirkung. Natronlauge färbt sich nach langem Stehen braungelb.

Die Struktur ist wie bei der analogen Kobaltverbindung im Sinne der Formel




zu deuten.

### 3. Kupferchlorid-dis-o-Amidothiophenol.

Das o-Amidothiophenol wurde nach der bei der entsprechenden Kobaltverbindung beschriebenen Methode dargestellt. Zu dieser Lösung wurde unter Umrühren eine Lösung von 2,5 g wasserfreiem Kupferchlorid in wasserfreiem Methylalkohol gegeben. Das Reaktionsprodukt waren violette, dunkel gestreifte, oktaederähnliche Kristalle, die nach dem Absaugen und Waschen mit wasserfreiem

Methylalkohol und Äther auf porösem Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

Analysenresultate:

0,1241 g Substanz: 0,0250 g CuO.
0,1163 g Substanz: 0,0857 g AgCl.
0,1269 g Substanz: 0,1735 g $CO_2$.
0,1269 g Substanz: 0,0369 g $H_2O$.
0,1235 g Substanz: 0,1472 g $BaSO_4$.
0,1146 g Substanz: 7,8 ccm N bei 20°, 719 mm.

Für $CuCl_2 . 2C_6H_4SHNH_2$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Cu | 16,40% | 16,11% |
| Cl | 18,48% | 18,21% |
| C | 37,50% | 37,29% |
| H | 3,64% | 3,25% |
| S | 16,66% | 16,36% |
| N | 7,29% | 7,35%. |

Auch dieser Körper zeigt gegenüber Lösungsmitteln ein indifferentes Verhalten. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen dunkelblau, Ammoniak und Natronlauge schwachblau, farbloses Schwefelammon grüngelb.

Die entsprechende p-Verbindung ist dunkler gefärbt und gleich zusammengesetzt. Analog den o-Amidophenolverbindungen ist die ganze Körperklasse der o-Verbindungen der Amidothiophenole heller gefärbt als die korrespondierenden Glieder der p-Verbindungen.

Auch hier scheiterten die Versuche, von den Amidothiophenolen die entsprechenden Eisenverbindungen darzustellen. Es treten offenbar Oxydationen ein, deren Angriffspunkt in den Amidogruppen liegt, wie man ja auch technisch viele Farbstoffe durch Oxydation von Amidophenolen darstellt, deren Konstitution nicht immer mit Sicherheit festgestellt ist. Die Analysen führten zu keinen auf eine einfache Formel passenden Werten.

### III. Metallsalze vom Monothiobrenzcatechin.

#### 1. Dis-Monothiobrenzcatechin-Kobalt.

Das Monothiobrenzcatechin wurde dargestellt aus dem Dioxyphenyldisulfidmononatrium. Zur Darstellung des letzteren verfährt

man nach Haitinger, Wien. Monatsh. d. Chemie 4, S. 166, folgendermaſsen: Man erhitzt trockenes Phenolnatrium und Schwefel in einer Retorte eine Stunde lang auf eine Temperatur von 180—200°, versetzt die Schmelze mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure und destilliert mit Wasserdampf das abgeschiedene schwarze Öl. Das Destillat wird mit Natriumcarbonat nahezu neutralisiert und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man die gelblichen Kristalle des Dioxyphenyldisulfidmononatriums.

Läſst man auf dieses mit Wasser angerührte Natriumsalz solange Natriumamalgam einwirken, bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung erfolgt und säuert dann mit Schwefelsäure an, so fällt das Monothiobrenzcatechin als Öl aus, das gewaschen, getrocknet und rektifiziert wird. Unter einem Drucke von 750 mm destilliert es unzersetzt bei 216—217°. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von äuſserst intensivem Geruche.

Die Methode nach Leuckart zur Darstellung des Dioxyphenyldisulfids durch Diazotierung von o-Amidophenolchlorhydrat und Umsetzen mit xanthogensaurem Kalium, Journ. f. pr. Chemie 41, S. 184 ff., lieferte nur einen Bruchteil der Ausbeute an Monothiobrenzcatechin gegenüber der Methode von Haitinger.

Zur Darstellung des Dis-Monothiobrenzcatechin-Kobalts löst man 5 ccm Monothiobrenzcatechin in 25 g wasserfreiem Methylalkohol und gibt dazu eine Lösung von 4 g wasserfreiem Kobaltchlorür in 25 g absolutem Methylalkohol. Das Reaktionsprodukt war eine dunkelbraune, metallisch glänzende Kristallmasse, die nach dem Absaugen, Waschen mit Methylalkohol und Äther I und Trocknen auf porösem Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz der Analyse unterworfen wurde. Diese ergab:

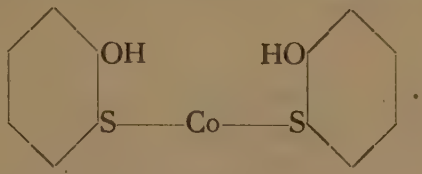
0,3342 g Substanz: 0,1671 g $CoSO_4$.
0,2726 g Substanz: 0,4636 g $CO_2$.
0,2726 g Substanz: 0,0883 g $H_2O$.
0,1996 g Substanz: 0,2977 g $BaSO_4$.

Für $Co.C_{12}H_{10}O_2S_2$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Co | 19,09% | 19,02% |
| C | 46,60% | 46,38% |
| H | 3,23% | 3,62% |
| S | 20,71% | 20,48%. |

Dieser Körper ist in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Benzol unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen blau.

Da auf ein Atom Kobalt zwei Moleküle Monothiobrenzcatechin kommen, so kann nur eine Salzbildung in folgendem Sinne stattgefunden haben:




2. Dis-Monothiobrenzcatechin-Nickel.

5 ccm Monothiobrenzcatechin in 25 g absolutem Methylalkohol wurden mit einer Lösung von 4 g wasserfreiem Nickelchlorür in absolutem Methylalkohol vermischt. Der entstandene Niederschlag setzte sich aus metallisch kupferglänzenden Blättchen zusammen, die nach den üblichen Methoden behandelt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

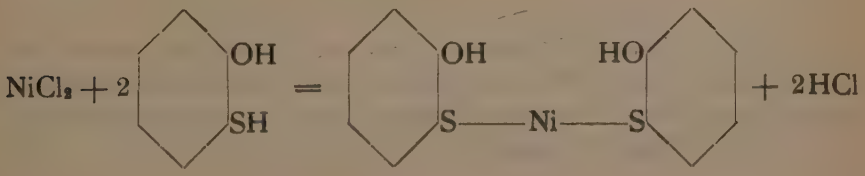
0,1198 g Substanz: 0,0576 g $NiSO_4$.
0,1848 g Substanz: 0,3146 g $CO_2$.
0,1848 g Substanz: 0,0631 g $H_2O$.
0,1098 g Substanz: 0,1600 g $BaSO_4$.

Für $Ni.C_{12}H_{10}O_2S_2$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Ni | 19,01% | 18,89% |
| C | 46,64% | 46,43% |
| H | 3,24% | 3,82% |
| S | 20,73% | 20,47%. |

Auch dieser Körper ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

Es ergibt sich nach den Analysenresultaten auch hier eine Salzbildung im Sinne der Gleichung



### 3. Dis-Monothiobrenzcatechin-Quecksilber.

Zur Darstellung werden 5 ccm Monothiobrenzcatechin in 25 g absolutem Methylalkohol gelöst; dazu gibt man eine Lösung von 8 g Quecksilbercyanid in 25 g absolutem Methylalkohol. Der sofort entstehende Niederschlag wird abgesaugt und aus siedendem Äther umkristallisiert: Farblose Nadeln, parallel der langen Richtung auslöschend.

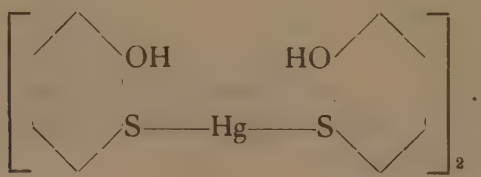
0,2142 g Substanz: 0,1094 g HgS.
0,1706 g Substanz: 0,0883 g HgS.
0,1004 g Substanz: 0,1168 g $CO_2$.
0,1004 g Substanz: 0,0259 g $H_2O$.

Für $Hg.C_{12}H_{10}O_2S_2$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Hg | 44,40% | 44,01%, 44,60% |
| C | 32,00% | 31,73% |
| H | 2,22% | 2,88%. |

Diese Verbindung ist in Äther und Benzol löslich. Über die Gröfse des Moleküls gab eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung Aufschluſs.

0,1410 g Substanz wurden in 6,05 g Benzol gelöst; diese erniedrigten den Gefrierpunkt um 0,137°; dem entspräche ein Molekulargewicht von 867,7, ein Wert, der sehr nahe an das Doppelte des berechneten Molekulargewichtes = 900 kommt. Man hat demnach eine doppelmolekulare Formel anzunehmen:




Während diese Verbindung, die aus Quecksilbercyanid und Monothiobrenzcatechin entsteht, den Co- und Ni-Verbindungen analog ist, zeigt das Quecksilberchlorid gegenüber Monothiobrenzcatechin ein anderes Verhalten.

4. Monothiobrenzcatechin-Quecksilberchlorid.

Zur Lösung von 5 ccm Monothiobrenzcatechin in absolutem Methylalkohol gibt man eine Lösung von 7 g Quecksilberchlorid in 25 g wasserfreiem Methylalkohol. Die sich sofort bildenden Kristalle, asbestartig verfilzte, sehr feine weifse Nadeln, wurden abgesaugt, mit Methylalkohol und Äther I gewaschen, auf Ton gepreßt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

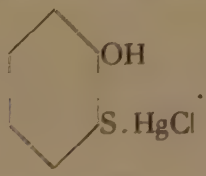
Die Analyse ergab:

0,1568 g Substanz: 0,1012 g HgS.
0,1441 g Substanz: 0,1040 g $CO_2$.
0,1441 g Substanz: 0,0211 g $H_2O$.
0,1248 g Substanz: 0,0488 g AgCl.

Für $C_6H_5OS.HgCl$.

| | Ber.: | Gef.: |
|---|---|---|
| Hg | 55,48% | 55,63% |
| Cl | 9,84% | 9,67% |
| C | 19,97% | 19,68% |
| H | 1,38% | 1,64%. |

Demnach besitzt der Körper die Konstitution:

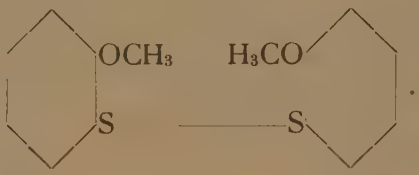



Eine Verbindung dieser Art ist auch in der aliphatischen Reihe bekannt: Mit Quecksilberchlorid liefert Mercaptan einen weifsen Niederschlag von $C_2H_5.S.HgCl$. Überhaupt zeigt Quecksilberchlorid gegenüber Schwefelwasserstoff und substituierten Schwefelwasserstoffen ein anormales Verhalten; es besitzt die Neigung zur Bildung von Sulfochloriden.

Das Quecksilber-Monothiobrenzcatechin-Chlorid ist in Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol unlöslich.

Bei den Versuchen, aus den methylalkoholischen Lösungen die analogen Verbindungen des Kupfers und Eisens darzustellen, entstanden keine Niederschläge. Nach 24stündigem Stehen hatten sich jedoch reichlich durchsichtige, kleine Kristalle abgeschieden, die

unterm Mikroskop als farblose, viereckige Säulen, doppelbrechend, parallel der Längsrichtung auslöschend, erschienen. Die Vermutung, dafs sich durch Oxydation das Disulfid gebildet haben könnte, wurde durch eine Schmelzpunktsbestimmung der Kristalle bestätigt; diese ergab den Schmelzpunkt 119°, was auch Beilstein II, S. 913 für den Dimethyläther des Dioxyphenyldisulfids angibt. Aufser der Oxydation hat also auch eine Einführung zweier Methylgruppen stattgefunden, wahrscheinlich infolge katalysatorischer Wirkung des Eisen- und Kupferchlorids:




**IV. Versuche, Thiodiphenylamin, Thionaphten, Thionessal und Thianthren an Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Kupfer- und Quecksilbersalze anzulagern.**

Um das Verhalten von Thiodiphenylamin, das nach der Methode von Bernthsen, Ann. 230, S. 78, dargestellt wurde durch Schmelzen von Diphenylamin und Schwefel, gegen Metallsalze zu studieren, wurden folgende Versuche angestellt:

1 g Thiodiphenylamin in 50 ccm Methylalkohol wurde mit einer Lösung von 3 g wasserfreiem Kobaltchlorür in 50 ccm Methylalkohol gemischt. Die Flüssigkeit blieb vier Tage lang verstopft stehen, ohne dafs eine Ausscheidung bemerkt werden konnte. Nach dem Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuum kristallisierte zuerst das Thiodiphenylamin, dann das Kobaltchlorür wieder aus.

Die mit wechselnden Mengen in gleicher Weise ausgeführten Versuche mit Nickelchlorür und Kupferchlorid führten ebenfalls zu keinem Erfolg.

4 g Quecksilberchlorid und 4 g Quecksilbercyanid wurden in je 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von je 2 g Thiodiphenylamin in 50 ccm Methylalkohol gemischt. In beiden Fällen war nach mehreren Tagen keinerlei Anlagerung zu konstatieren.

Thiodiphenylamin löst sich in reiner englischer Schwefelsäure mit dunkelbraunroter Farbe, in 70prozentiger Überchlorsäure mit braunroter Farbe. Behandelt man aber 2 g Thiodiphenylamin mit

einem Gemisch von 2 ccm 70prozentiger Überchlorsäure in 15 ccm englischer Schwefelsäure unter guter Kühlung, bis alles in Lösung gegangen ist und erwärmt dann vorsichtig auf einem Sandbande bis 180°, so tritt eine plötzliche Reaktion ein, bei der das Thermometer bis auf 240° steigt. Nach dem Einsetzen der lebhaften Reaktion entfernt man sofort die Flamme und läfst das Reaktionsgemisch bis auf 180° abkühlen; es wird dann noch ungefähr eine Stunde lang bei dieser Temperatur gehalten. Zieht man jetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und filtriert, so erhält man einen Rückstand, der, nachdem er solange gewaschen wurde, bis das Filtrat klar war, sich in Ammoniak und Natronlauge mit prachtvoll blauvioletter Farbe löste und beim Ansäuern der Lösung dunkelrot wurde.

Das Thionaphten wurde dargestellt durch Reduktion der Oxythionaphtencarbonsäure in Eisessiglösung mit Zinkstaub, Übersättigen mit Natronlauge und Abtreiben des Reduktionsproduktes mit Wasserdampf. Bei der entsprechenden Vorsicht gegen Luftzutritt erhält man alsdann die reinweifse Substanz vom Schmelzpunkt 36°. Das Thionaphten wurde unter den verschiedensten Bedingungen nach den beim Thiodiphenylamin angegebenen Methoden mit Metallsalzen in Lösung verstopft stehen lassen. Eine Anlagerung des Thionaphtens an Metallsalze war nicht zu erzielen.

Das Thionaphten gibt mit 70prozentiger Überchlorsäure keine Färbung; erst beim Erwärmen entsteht eine dunkelgrüne Masse; die der 70prozentigen Überchlorsäure entsprechende Schwefelsäure bildet dagegen sofort ein dunkelgrün werdendes Produkt.

Im Thionessal und Thianthren zeigte der Schwefel in gleicher Weise wie bei den bisher beschriebenen Körpern nicht die Fähigkeit, Metallsalze anzulagern. Bei allen angestellten Versuchen kristallisierten nacheinander die Ausgangsmaterialien wieder aus, sei es nun, dafs in absolut ätherischer oder absolut methylalkoholischer Lösung gearbeitet wurde.

Das Thionessal wird von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Überchlorsäure kaum merklich verändert. Eine Lösung von Thionessal in Äther, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol bleibt auf Zusatz von konzentrierter Überchlorsäure unverändert.

Thianthren wird dagegen von konzentrierter Überchlorsäure und konzentrierter Schwefelsäure unter Blaufärbung verändert; diese Lösungen zeigen ganz charakteristische Absorptionsspektren; auf Zusatz von Wasser fällt aus diesen Lösungen das Thianthren nicht mehr aus. Die dunkelviolett gefärbten Lösungen des Thianthrens

in konzentrierter Schwefel- und Überchlorsäure zeigen einen Absorptionsstreifen im grünen Teile des Spektrums $\lambda = 575 - 480$. Die verdünnte Lösung des Thianthrens in Überchlorsäure ist gelblich und zeigt Absorption des violetten Teiles von $\lambda = 460$ an; die verdünnte Lösung des Thianthrens in Schwefelsäure ist schwachviolett und zeigt Absorption im grünen Teil des Spektrums.

Löst man Thianthren in Benzol oder Äther und gibt zu diesen Lösungen Überchlorsäure, so ist keinerlei Einwirkung zu konstatieren.

Wenn es nicht gelungen ist, an den Schwefel in den ringgeschlossenen Thiokörpern Metallsalze oder Überchlorsäure anzulagern, so ist damit der Beweis erbracht, dafs der Schwefel in den ringgeschlossenen Thiokörpern ganz andere Eigenschaften besitzt als der Schwefel in den Sulfiden, von denen man eine ganze Reihe von Anlagerungsverbindungen kennt, die K. A. Hofmann und K. Ott[25]) dargestellt und beschrieben haben. Da der Schwefel mit dem Sauerstoff, von dem viele Oxoniumverbindungen bekannt sind, in vieler Hinsicht Verwandtschaft zeigt, so lag es auch aus diesem Grunde sehr nahe, Versuche in der Richtung zu unternehmen, die den Oxoniumverbindungen entsprechenden Sulfoniumverbindungen darzustellen. Der Schwefel in den ringgeschlossenen Thiokörpern ist aber nicht mehr imstande, Nebenvalenzen zu äufsern.

## V. Bemerkungen zur Ausführung der Analysen.

### Schwefel- und Halogenbestimmung.

Schwefel- und Halogenbestimmung wurden so vorgenommen, dafs die Substanz mit einem Gemisch von reinstem Salpeter und Soda (15 Teile Soda, 2 Teile Salpeter) gemengt und in einem Rosetiegel mit Deckel von oben und unten her erhitzt wurde. Dabei mufs die obere und untere Schicht im Tiegel die Soda-Salpetermischung bilden; dazwischen liegt das Gemisch aus der Substanz und Soda-Salpeter. Man erhitzt etwa 12 Stunden lang mit starker Teclufflamme von oben her und 3—4 Stunden mit kleiner, den Boden des Tiegels nicht berührender Flamme von unten. Wird zu jeder Oxydation ein neuer Tiegel verwendet, so löst sich die

25) Ber. 40, 4930 (1907).

im Tiegel schwach zusammengesinterte Substanz bis auf das Metall glatt auf, ohne dafs gröfsere Mengen Kieselsäure sich vom Tiegel ablösen. Der weitere Gang der Analyse ist der übliche.

Die Halogenbestimmung bei der Quecksilberverbindung $C_6H_4OHS.HgCl$ wurde im Einschmelzrohr durch 24stündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 160° bei Gegenwart von Silbernitrat ausgeführt.

### Metallbestimmung.

Durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure wurden die Metalle in Form ihrer Sulfate zur Wägung gebracht.

Das Quecksilber wurde nach dem Erhitzen mit Salpetersäure im Einschmelzrohr als Schwefelquecksilber gewogen.

### Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung.

Die Kohlenstoff- und Stickstoffanalysen sind bei solchen Körpern mit Schwierigkeiten verbunden, welche Schwefel und Chlor enthalten. Das Rohr war mit Kupferoxyd und Bleichromat beschickt. Stets wurden zwei lange, gut reduzierte Kupferspiralen und eine Silberspirale vorgelegt.

## Lebenslauf.

Ich, Friedrich August Metzler, wurde am 21. Februar 1883 zu Coblenz als Sohn des Bauunternehmers August Metzler geboren. Vom 6. bis 9. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule zu Letmathe und wurde Ostern 1892 in die Sexta des Realgymnasiums zu Iserlohn aufgenommen. Herbst 1903 bestand ich das Abiturientenexamen. Am 1. Oktober 1903 trat ich als Einjährig-Freiwilliger beim Feldartillerie-Regiment v. Scharnhorst (1. Hannov.) Nr. 10 ein. Mit Beginn des Wintersemesters 1904/05 widmete ich mich an der Handelshochschule zu Cöln dem Studium der Nationalökonomie und bestand hier im Herbst 1906 das Diplomexamen. Im Wintersemester 1906/07 bezog ich die Universität München und studierte hier acht Semester lang Chemie, wobei ich während der letzten vier Semester Assistent am chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften war.